

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/080514 A1

- (51) 国際特許分類: C01G 1/00, 33/00, 35/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10282
- (22) 国際出願日: 2002 年 10 月 2 日 (02.10.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-085737 2002 年 3 月 26 日 (26.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術  
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY  
CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市  
本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).

(DOMEN, Kazunari) [JP/JP]; 〒228-0803 神奈川県 相  
模原市 相模大野 4-2-3-1 201 Kanagawa (JP).  
野村 淳子 (NOMURA, Junko) [JP/JP]; 〒242-0029 神  
奈川県 大和市 上草柳 1-7-3 5 近藤方 Kanagawa  
(JP). リビヨンジン (RI, Byonjin) [KR/JP]; 〒194-0001  
東京都 町田市 つくし野 2-10-3 1 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 宮本 晴視 (MIYAMOTO, Harumi); 〒105-0001  
東京都 港区 虎ノ門一丁目 19 番 14 号 邦楽ビル 7 階  
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, US.

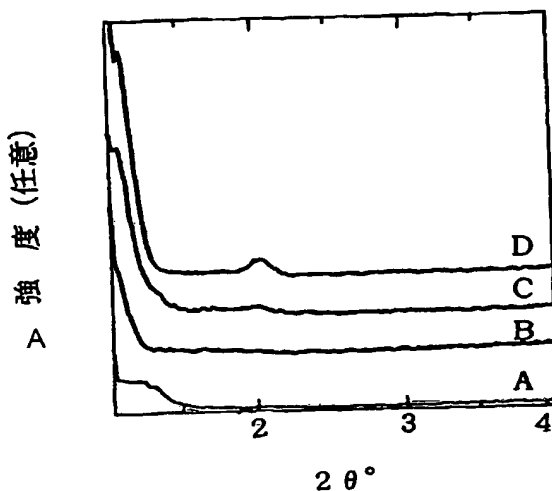
添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 堂免 一成

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING MICRO-MESOPOROUS METAL OXIDE HAVING REGULATED PORES FORMED  
BY NOVEL TEMPLATE REMOVAL METHOD

(54) 発明の名称: 新規なテンプレート除去法によりコントロールされた細孔を持つマイクロメソポーラス金属酸化  
物の製造方法



A...INTENSITY (ARBITRARY)

(57) Abstract: A process for producing a transition metal oxide having a micro-mesoporous structure with an average pore size of 1 to 2 nm, which comprises: dissolving a transition metal salt and/or metal alkoxide as a precursor for the transition metal oxide in a solution of a polymeric surfactant in an organic solvent; causing the transition metal salt and/or metal alkoxide to undergo hydrolysis, polymerization, and self-organization to obtain a sol solution; obtaining a gel of a stabilized structure from the sol solution; and treating the stabilized gel with either room-temperature water or water containing ions of an alkali metal or alkaline earth metal to thereby remove the polymeric surfactant therefrom.

(57) 要約: 有機溶媒に高分子界面活性剤を溶解した溶液に、遷移金属酸化物の前駆体である遷移金属塩または/および金属アルコキシドを加え溶解させ、該遷移金属の塩または/および金属アルコキシドを加水分解、ポリマー化および自己組織化したゾル溶液とし、前記ゾル溶液から組織の安定化したゲルを得、前記安定化したゲルを室温の水またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属イオンを添加した水により前記高分子界面活性剤をとり除いて平均細孔が2nm以下1nm以上のマイクロメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法。

WO 03/080514 A1

## 1

## 明 細 書

新規なテンプレート除去法によりコントロールされた細孔を持つミクロメソポーラス金属酸化物の製造方法

## 技術分野

本発明は、ノニオン界面活性剤をテンプレートとして金属酸化物の細孔構造をゾルゲル法により自己組織化工程を経て調製し、該自己組織化された材料から水を用いて前記テンプレートを除去することにより平均細孔径が2 nm以下1 nm以上のミクロメソポーラス金属酸化物を製造方法に関する。

## 背景技術

界面活性剤は、静電力的力、水素結合、共有結合及びファンデルワールス相互作用等により、シリカを種々のメソポーラス構造を持つよう組織化することが知られていた。しかし、このような界面活性剤が鑄型となるメソポーラス構造のシリカの孔壁はアモルファスであり、安定性、特に湿熱安定性が良くないという問題があった。そのような中で、前記メソポーラス構造を作る方法を非ケイ素酸化物へ応用する試みがされ、一応の成功もあったことから、更に電子伝導特性及び磁気相互作用などの特性を利用する材料を製造する試みまで拡大している。前記材料を例示すると、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $HfO_2$ 、 $SnO_2$ 等の酸化物並びに $SiAlO_{3.5}$ 、 $Si_2AlO_{5.5}$ 、 $SiTiO_4$ 、 $ZrTiO_4$ 、 $Al_2TiO_5$ 及び $ZrW_2O_8$ 等の混合酸化物を含む金

## 2

属酸化物を挙げることができる。更に、前記材料により形成されるメソポーラスの壁は、シリカ系のアモルファスのものとは異なり、熱的に安定で規則性を持つ比較的大きな孔、例えば 3 nm ~ 14 nm までを持つメソポーラス構造を持つ利用性の広い材料が得られたことの報告されている (NATURE, Vol. 396, 152-155 (1998): 文献 A)。

前記金属酸化物のメソポーラス構造を持つ材料は、本発明者等の検討したところによると、細孔壁はアモルファスマトリックスである。これに対して、本発明者らは、前記公知の金属酸化物から成るメソサイズの前記不都合を改善した、細孔壁を構成する金属酸化物を結晶性にしたメソポーラス構造を持つ材料を既に提案している (特開 2001-354419: 平成13年12月25日、文献 B)。

しかしながら、前記先行技術では、メソポーラスシリカ及びメソポーラス金属酸化物を合成する際、テンプレート法が利用される。テンプレート法において、テンプレートは、自己組織化によるメソポーラス構造および無機相のネットワーク形成の後、焼成及び酸処理等によって除去される。このような方法はコスト、安全性、また、環境保全の面から評価すると不利であり、実際の産業化においては問題が多い。一方、メソポーラス金属酸化物は、触媒、センサー、半導体等の材料においての応用が期待されており、生産コストを下げることも非常に重要な課題である。また、マイクロポーラス材料の代表であるゼオライトの場合、1 nm 以下の非常に小さい細孔を有しており、前記細孔より大きい分子、例えば芳香族化合物などの選択的反応や分離に応用するには限界がある。更に、現在までに報告されている合成されたメソポーラス材料になるとその細孔が逆に

比較的大きすぎるため、2 nm 近傍の大きさの分子の反応や分離を行おうとすると、分子形状認識能が現れにくいという不都合がある。

特開平 9-294931（公開平成 9 年 11 月 18 日、文献 C）には、界面活性剤あるいは長鎖アルキル基を有する有機物の周囲を二酸化ケイ素あるいは遷移金属酸化物で包囲し、重合させた後、焼成または抽出して前記有機物を除去することにより調製された自律的調湿機能を有する多孔質材料が開示されている。

文献 C の〔0007〕には「均一な 5 nm 前後の細孔を得るために本発明では鑄型剤を用いている。鑄型として使用される界面活性剤は一般式として  $RN^+(R^1)_3 \cdot X^-$ （R：アルキル基、 $R^1$ ：メチルあるいはエチル基、X：塩素、臭素などのハロゲン）や  $R(OCH_2CH_2)_mOH$ （R：アルキル基）で示される。上記界面活性剤として具体的にはデシルトリメチルアンモニウム臭化物、ドデシルトリメチルアンモニウム臭化物、テトラデシルトリメチルアンモニウム臭化物、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム臭化物及びオクタデシルトリメチルアンモニウム塩化物、ポリ（オキシエチレン）デシルエーテル、ポリ（オキシエチレン）ヘキサデシルエーテルなどが挙げられる」ことが、

文献 C の〔0009〕には「本発明の自律的調湿機能を有する多孔質材料は、有機物の周囲を二酸化ケイ素、ケイ酸化合物あるいはバナジウム、タングステン、チタン、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウムなどの遷移金属酸化物で包囲し重合させた後に、焼成または抽出して有機物を除去することにより得られる」、こと、

および文献 C の〔0009〕には、更に、前記鑄型を除去するのに「乾燥終了後、有機物鑄型を除去するため 200℃以下の温度で

メタノール、エタノール、アセトン、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの有機溶媒で3時間以上抽出除去するかあるいは、空气中500～1000℃、保持時間4～10時間の加熱処理を行うこと」が説明されているが、焼成あるいは抽出して鑄型を除去することにより得られる細孔直径の平均値は2～6 nmの範囲のものである(文献Cの[0009]参照)と記載している。

以上の様な中で、前記芳香族系化合物等のサイズの有機分子に関して、それらの選択的反応や分離を行おうとすると、現状のポーラス材料では困難であり、実際に1 nm位の大きさの細孔を有する無機材料の合成が試みられている。しかし、この中間領域の細孔サイズの無機材料を合成するのは難しいという結果が多数報告されている(S. A. Bagshaw and A. R. Haymann, Adv. Mater., 13 (2001) 1011、文献D)。従って、1 nm程度の細孔構造を持つ金属酸化物材料を作ることができれば、非常に有意義である。

従って、本発明の課題は、基本的には、前記環境保全の問題、およびコストの問題を改善すると共に、従来にない細孔構造および細孔内表面、特により小さな細孔径を持ったメソポーラス金属酸化物材料を製造する方法を提供することであり、更には、前記より小さな細孔のものを含めて、細孔の制御が容易な、目的に応じた細孔を持つメソポーラス金属酸化物材料を製造することができるメソポーラス金属酸化物材料を製造する方法を提供することである。

前記課題を解決すべく、自己組織化によるメソポーラス構造および無機相のネットワーク形成におけるメソポーラス金属酸化物前駆体の調製および/または前記前駆体のメソポーラス構造をより反映した細孔構造のメソポーラス金属酸化物材料を得る方法を検

討する中で、前記前駆体を形成する段階において細孔の形成に重要な役割をした界面活性剤、特に水洗によって取り除くことができるノニオン界面活性剤を水洗によって取り除くことにより、前記前駆体の形成における細孔が反映されたメソポーラス金属酸化物が得られることを発見し前記課題を解決することができた。

#### 発明の開示

本発明は、有機溶媒に高分子界面活性剤を溶解した溶液に、遷移金属酸化物の前駆体である遷移金属塩または／および金属アルコキシドを加え溶解させ、該遷移金属の塩または／および金属アルコキシドを加水分解、ポリマー化および自己組織化したゾル溶液とし、前記ゾル溶液から組織の安定化したゲルを得、前記安定化したゲルを室温の水またはアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属イオンを添加した水により前記高分子界面活性剤を取り除いて平均細孔が2 nm以下1 nm以上のミクローメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法である。

好ましくは、高分子界面活性剤がポリアルキレンオキサイドブロックコポリマー骨格を有するノニオン、例えばポリエチレンオキシド鎖 $(CH_2CH_2O)_m$ とポリプロピレンオキシド鎖 $[CH_2CH(CH_3)O]_n$ とから構成されるブロックコポリマーからなるノニオン（ここで、 $m$ および $n$ は10～70であり、該ポリマーの末端はH、アルコールやフェノールでエーテル化されている）であることを特徴とする前記ミクローメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法であり、より好ましくは、安定化したゲルを得る工程が、ゾル溶液を酸素ガス存在中において35℃～60℃で熟

成してゲル化したゲルを、更に酸素ガス存在中において  $60^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$  で 12 時間～48 時間行う第 2 熟成を含むものであることを特徴とする前記各メソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法である。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例 1 で得られたマイクロメソポーラスニオブ酸化物の X 線回折パターンを示し、A は自己組織化で得られたゾル溶液を空气中で  $35 \sim 60^{\circ}\text{C}$  で 2 日から 10 日かけて熟成を行いゲル化する第 1 段階の熟成のみのもの、B、C および D はそれぞれ、 $60^{\circ}\text{C}$ 、 $80^{\circ}\text{C}$  および  $100^{\circ}\text{C}$  において 12～48 時間の第 2 熟成をして細孔壁構造の安定化をした場合を示す。

第 2 図は、実施例 1 で得られたマイクロメソポーラスニオブ酸化物の  $\text{N}_2$  吸着等温線を示し、A は、本発明に従って水洗浄によりテンプレートを除去して得られたマイクロメソポーラス製品の場合を、そして、B は、従来技術のように焼成によりテンプレートを除去した場合を示す。

第 3 図は、実施例 2 の 2 - 10 日  $40^{\circ}\text{C}$  熟成、更に温度  $100^{\circ}\text{C}$  で 24 時間の第 2 段熟成をした後、水洗浄することによりテンプレートを除去して、平均細孔径が 2 nm であり、BET 比表面積が  $210 \text{ m}^2/\text{g}$  であるマイクロメソポーラス酸化マグネシウム-タンタルの X 線回折パターンを示す。

第 4 図は、前記実施例 2 のマイクロメソポーラスの酸化マグネシウム-タンタルの  $\text{N}_2$  吸着等温線を示す。

第5図は、実施例3の40℃で1週間の熟成。更に、100℃で1日の第2段熟の成後、室温の1Lの水洗浄によるテンプレート除去することにより得られた平均細孔が1nmであり、表面積（BET比表面積）は120m<sup>2</sup>/gのミクロメソポーラスの酸化タンタルのN<sub>2</sub>吸着等温線を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説明する。

A. 本発明のメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を構成する金属は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ru、Cd、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Reからなる群から選択される1又は2種以上からなり、利用目的との関連で適宜選択される。例えば、本発明の製造方法によって得られる亜鉛酸化物、或いは、複合酸化物はエポキシドの異性化反応に有用であることが予想でき、チタニア、またはバナジウム酸化物などは液相の部分酸化反応に用いた場合に有利であることが予想できる。無機組成に応じた特異な触媒特性や吸着特性、あるいは電気・磁気・光特性を示すことは、既に明らかにされているので、本発明のミクロメソポーラス構造の製造において採用する材料の選択には、前記公知の技術を採用することができる。

B. 本発明のメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物の製造において、テンプレート材料としては、水または少量のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属イオンのような添加成分を加えた実質的に水により除去可能なものを用いることが重要である。

このことは、前記従来例で挙げた技術においては、有機物鋳型を



除去するため 300℃以上の温度で焼成除去などすることにより得られるメソポーラス構造は細孔直径の平均値が 2～6 nm の範囲であることと対比すれば明らかである。

C. 本発明の更なる特徴は、前記水によりテンプレート材料を除去するだけで、換言すれば、焼成による細孔壁の結晶安定化をすることなく、細孔構造の安定性があるメソポーラス構造遷移金属酸化物を得ることができることである。すなわち、前記テンプレート除去前のミクロメソポーラス構造遷移金属酸化物前駆体の調製に、酸素ガス存在中において 35℃～60℃で熟成してゲル化したゲルを、更に酸素ガス存在中において 60℃～140℃で 12 時間～48 時間行う第 2 熟成を行うという工夫をし、安定性がある細孔構造を持つメソポーラス構造遷移金属酸化物が得られるようにしたことである。

D. 本発明においては、界面活性剤としては、公知の材料を 1 種類でも、あるいは 2 種類以上を組み合わせ用いることができる。反応系における界面活性剤、遷移金属の塩または／および金属アルコキシドと水との比は、規則的な細孔構造を形成させるのに重要なファクターである。また、この比の調整により、ヘキサゴナル構造、キュービック構造など、細孔の構造を調整することも可能である。

界面活性剤としては、ポリエチレンオキシド鎖  $(CH_2CH_2O)_m$  とポリプロピレンオキシド鎖  $[CH_2CH(CH_3)O]_n$  とから構成されるブロックコポリマー（オリゴマーを含む）からなるノニオン界面活性剤（ここで、 $m$  および  $n$  は 10～70 であり、該ポリマーの末端は H、アルコールやフェノールでエーテル化されている）が好ましい。

E. 有機溶剤としては、アルコール類、例えばメタノール、ブタノール、プロパノール、ヘキサノールまたはこれらの2種以上の混合物が好ましい。

### 実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、この例示により本発明が限定的に解釈されるものではない。

得られたマイクロメソポーラス酸化物の特性は以下の方法により測定された。

1, XRD (Rigaku社製 RINT 2100、CuK $\alpha$ 線) 法: X線回折法: 低角度 (1 ~ 6°) ピークパターンによりメソ細孔の周期構造が観察される。

2, 窒素吸着等温線 (Coulter 社製 SA3100): 窒素吸着量 (Y軸 / 容積 (mL / g)) の急激に増加する相対圧 ( $P / P_0$ ) (X軸) 領域と細孔径とが対応する。立ち上がりの程度は細孔容積と関連する。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、この例示により本発明が限定的に解釈されるものではない。

### 実施例 1

ポリエチレンオキシド鎖 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> とポリプロピレンオキシド鎖 [ $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ ]<sub>m</sub> とから構成される非イオン性界面活性剤 (m および n はそれぞれ 26 および 39 である。) をエタノールを溶媒とし、10重量%の界面活性剤溶液にする。そこに、塩化ニオブを 10 g の界面活性剤あたりに 0.005 ~ 0.01 モ

## 10

ルを加え、20～60分間攪拌溶解する。その際、0.05Mのアルカリまたはアルカリ土類イオンを含む水0.5～2ミリリットル(mL)を加え、無機物の加水分解促進及び自己組織化の促進を行う。得られたゾル溶液は空气中で35～60℃で2日から10日かけて第1段階の熟成を行いゲル化したもの、第1図のAを得た。得られたゲルは、さらに構造を安定化させるため、60～100℃の間で、第2図に示すように60℃(B)、80℃(C)および100℃(D)において、12～48時間の第2段階の熟成を行い、その細孔壁構造の安定化を行う。2段階熟成後のゲルを1グラムあたり0.1～1リットル(L)の水で洗浄、ろ過し、テンプレートである前記非イオン性界面活性剤を除去する。除去されたテンプレートの沈澱物は乾燥後、少なくとも一部を再利用した。テンプレートを除去した材料は空气中で数時間乾燥し目的のミクローメソポーラスニオブ酸酸化物を得た。

前記製造方法で得られたミクローメソポーラスニオブ酸酸化物の特性を示す。

X線回折；第1図のX線回折ピークにより、そのピーク角度に相当する細孔構造およびその周期構造が試料中にあることを確認できる。

2段熟成により1.3°および2°付近にピークが観察され、高い規則的な細孔構造が確認される。因みに2段熟成をしなかったものをAとして示す。

前記で得られたミクローメソポーラスニオブ酸酸化物は、X線回折パターンから、平均直径1.7nm(その分布は、1.7nm±0.07nm範囲に80%の細孔が集中していた。)および平均6nm

の間隔で規則的に配列した構造を反映したものであった。因みに前記テンプレートを焼成により除去して得られたメソポーラスニオブ酸化物の細孔径は5 nmであった。

窒素ガス吸着； $N_2$ 吸着等温線の立ち上がり特性から細孔の均一性、吸着量（BET表面積）から表面積、孔容積などが観察される。

第2図に示される2段熟成をすることにより得られた製品（100℃で2段熟成した）の $N_2$ 吸着等温線から、細孔の半径は1.7 nmと小さく、立ち上がりから均一な細孔を持つ製品であることが理解された。また、表面積は、 $360\text{ m}^2/\text{g}$ の高表面積の材料であることが確認された。

因みに前記テンプレートを焼成により除去して得られたメソポーラスニオブ酸化物Bの表面積は $210\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

また、細孔の安定性については、焼成を経ないにも係わらず安定であった。

二段階熟成を行なわなかったメソポーラスニオブ酸化物の前駆体を用いて得られたメソポーラスニオブ酸化物ではこのような安定性を有していなかったことから、本発明の2段熟成は非常に意味があることが分かった。

## 実施例 2

ミクロメソポーラス酸化マグネシウム－タンタルの製造

0.003モルの $MgCl_2$ と0.007モルの $TaCl_5$ を10重量%のP-123〔商品名、BASF社製： $(HO(CH_2CH_2O)_2O(CH_2CH(CH_3)O)_7O(CH_2CH_2O)_2O)H$ 〕／プロパノール溶液に導入し、30分間反応後、2-10日40℃熟成、

## 1 2

更に温度  $100^{\circ}\text{C}$  で 24 時間 2 段熟成をした後、水洗浄することによりテンプレート除去して、平均細孔径が  $2\text{ nm}$  であり、BET 比表面積が  $210\text{ m}^2/\text{g}$  であるマイクロメソポーラス酸化マグネシウム-タンタルを得た。

この X 線回折を第 3 図に、そして  $\text{N}_2$  吸着等温線を図 4 にそれぞれ示す。第 4 図において A が本発明の製造方法によるマイクロメソポーラス酸化マグネシウム-タンタルである。B は焼成によりテンプレート除去して得られたメソポーラス酸化マグネシウム-タンタルであり、この方法により得られたメソポーラス酸化マグネシウム-タンタルの平均細孔径は  $6\text{ nm}$  であり、BET 比表面積は  $114\text{ m}^2/\text{g}$  であった。

## 実施例 3

## マイクロメソポーラス酸化タンタル

$0.007$  モルの  $\text{TaCl}_5$  を  $10$  重量%の P-123 [商品名、BASF 社製： $(\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_7(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20})\text{H}$ ] / プロパノール溶液に導入し、30 分間反応後、 $40^{\circ}\text{C}$  で 1 週間熟成。更に、 $100^{\circ}\text{C}$  で 1 日 2 段熟成後、室温の  $1\text{ L}$  の水洗浄によるテンプレート除去することによりマイクロメソポーラス酸化タンタルを得た。

得られたマイクロメソポーラス酸化タンタルの平均細孔は  $1\text{ nm}$  であり、表面積 (BET 比表面積) は  $120\text{ m}^2/\text{g}$  であった。因みに、焼成によってテンプレート除去したメソポーラス酸化タンタルの平均細孔は  $3\text{ nm}$  であった。

第 5 図に得られたマイクロメソポーラス酸化タンタルの  $\text{N}_2$  吸着

等温線を示す。

#### 産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明のメソポーラス構造の遷移金属酸化物の製造方法により、水という非常に経済的で、環境に優しいテンプレート除去手段を用いて、従来技術では得られない1 nm近傍の細孔と、安定な細孔壁を有するミクローメソポーラス構造の遷移金属酸化物が得られる、という優れた効果をもたらされる。

## 請 求 の 範 囲

1. 有機溶媒に高分子界面活性剤を溶解した溶液に、遷移金属酸化物の前駆体である遷移金属塩または／および金属アルコキシドを加え溶解させ、該遷移金属の塩または／および金属アルコキシドを加水分解、ポリマー化および自己組織化したゾル溶液とし、前記ゾル溶液から組織の安定化したゲルを得、前記安定化したゲルを室温の水またはアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属イオンを添加した水により前記高分子界面活性剤を取り除いて平均細孔が2 nm以下1 nm以上のミクローメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法。
2. メソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物が表面積  $100 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$  であることを特徴とする請求の範囲1. に記載のミクローメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法。
3. 安定化したゲルを得る工程が、ゾル溶液を酸素ガス存在中において  $35^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$  で熟成してゲル化したゲルを、更に酸素ガス存在中において  $60^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$  で12時間～48時間行う第2熟成を含むものであることを特徴とする請求の範囲1. に記載のメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法。
4. メソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物が表面積  $100 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$  であることを特徴とする請求の範囲3. に記載のミクローメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法。
5. 高分子界面活性剤がポリアルキレンオキサイドブロックコポ

リマー骨格を有するノニオンであることを請求の範囲 1. に記載の構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法。

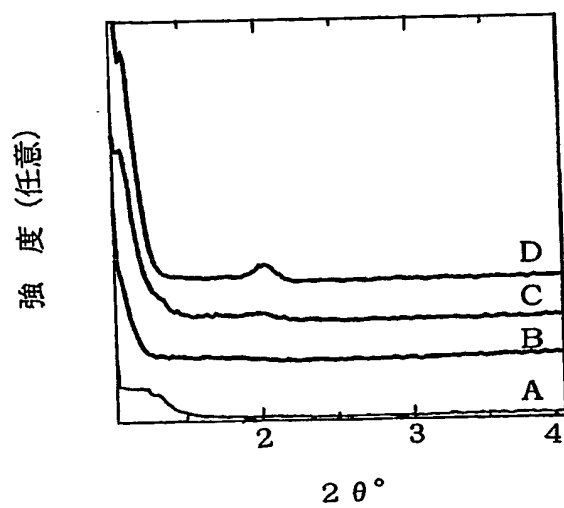
6. 安定化したゲルを得る工程が、ゾル溶液を酸素ガス存在中において  $35^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$  で熟成してゲル化したゲルを、更に酸素ガス存在中において  $60^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$  で 12 時間  $\sim$  48 時間行う第 2 熟成を含むものであることを特徴とする請求の範囲 5. 記載のメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法。

7. メソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物が表面積  $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$  であることを特徴とする請求の範囲 6. に記載のマイクロメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法。

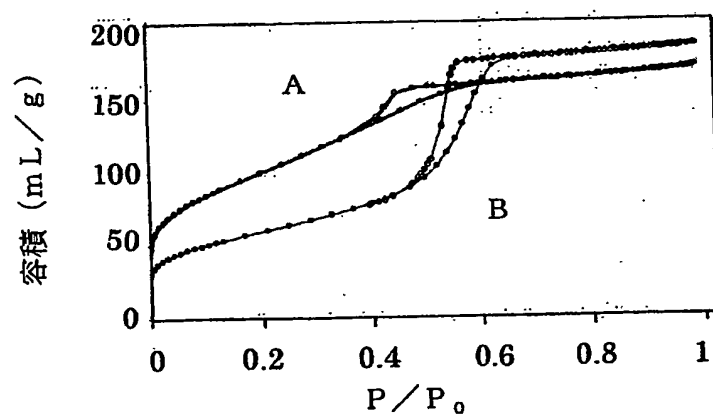


1 / 3

第 1 図

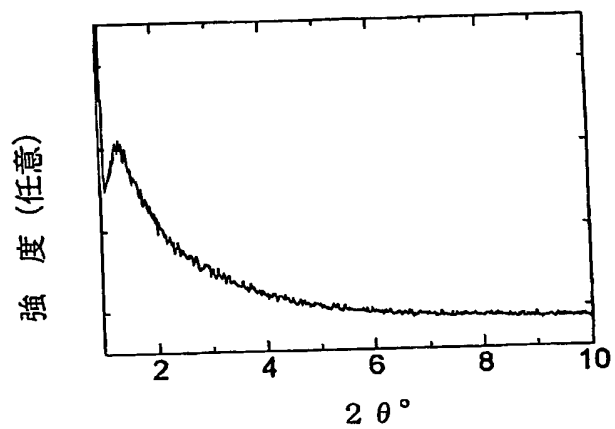


第 2 図

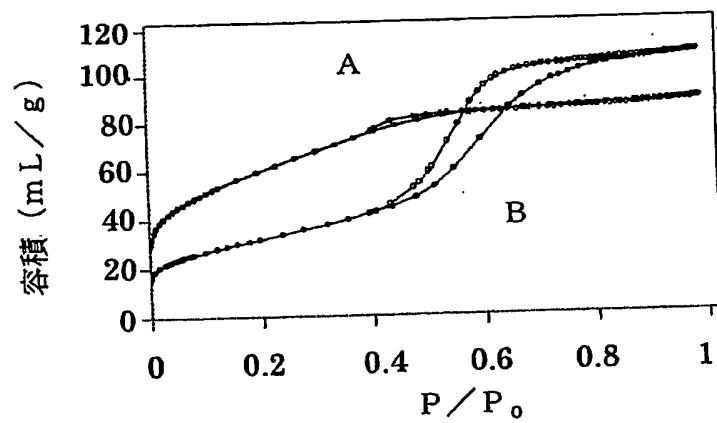


2 / 3

第 3 図

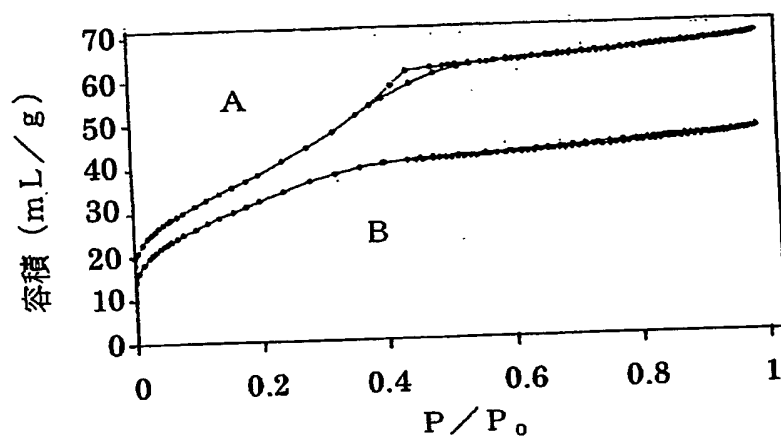


第 4 図



3 / 3

第 5 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/10282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01G1/00, C01G33/00, C01G35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C01G1/00, C01G33/00, C01G35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Rijonjin, Chusei Template o Mochiita Ko Hyomenseki Microporous Sanka Niobium no Gosei oyobi Characterization, Dai 88 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 20 September, 2001 (20.09.01), page 247	1, 2, 5 3, 4, 6, 7
A	JP 2001-354419 A (Japan Science and Technology Corp.), 25 December, 2001 (25.12.01), Claims; Par. Nos. [0001], [0008], [0009]; examples & WO 01/196242 A	1-7
A	JP 9-294931 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 18 November, 1997 (18.11.97), Claims; examples (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
19 December, 2002 (19.12.02)

Date of mailing of the international search report  
14 January, 2003 (14.01.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**BEST AVAILABLE COPY**

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl<sup>1</sup> C01G1/00 C01G33/00 C01G35/00

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl<sup>1</sup> C01G1/00 C01G33/00 C01G35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	リジョンジン, 中性テンプレートを用いた高表面積マイクロポーラス酸化ニオブの合成及びキャラクタリゼーション, 第88回触媒討論会 討論会A予稿集, 2001. 09. 20 p247	1, 2, 5
A		3, 4, 6, 7
A	JP 2001-354419 A(科学技術振興事業団) 2001. 12. 25 特許請求の範囲, 【0001】, 【0008】, 【0009】, 実施例 &WO 01/196242 A	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
19. 12. 02

国際調査報告の発送日  
14.01.03

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
大工原 大二



4G 9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-294931 A(工業技術院長)1997.11.18 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7